Sur la constitution des substances aromatiques,
par M. Aug. KEKULÉ.

La théorie de l'atomicité des éléments, et surtout la notion de la tétratomicité du carbone, ont permis d'expliquer d'une manière assez satisfaisante la constitution d'un grand nombre de substances organiques, de toutes celles que j'ai désignées sous le nom de « *substances grasses.* » On n'a pas encore tenté, que je sache, d'appliquer les mêmes vues théoriques aux substances aromatiques. J'avais bien fait entrevoir, lorsque j'ai publié, il y a sept ans, la théorie de la tétratomicité du carbone, que j'avais une idée toute formée à cet égard (1), mais je n'avais pas jugé à propos de la développer en détail. La plupart des chimistes, qui depuis lors ont écrit sur des questions de théorie, n'ont pas touché à ce sujet; quelques-uns se sont franchement déclarés incompétents, d'autres ont admis l'existence d'un groupe hexatomique, formé de 6 atomes de carbone, sans toutefois se préoccuper du mode de combinaison de ces atomes, et sans pouvoir expliquer pourquoi ce groupe se combine à 6 atomes mono-atomiques.

Il me paraît opportun maintenant de publier les principes fondamentaux d'une théorie que j'ai conçue, il y a assez longtemps déjà, sur la constitution des substances aromatiques, et qui se base uniquement sur des hypothèses que presque tous les chimistes admettent maintenant, à savoir : l'atomicité des éléments en général, et la tétratomicité du carbone en particulier. Ce qui me décide à publier ces vues théoriques au moment où les investigations sont dirigées plus que jamais vers ce chapitre de la chimie organique, c'est d'abord l'idée que les conséquences de ces principes pourraient peut-être guider quelques chimistes dans leurs recherches; c'est ensuite l'espoir de voir cette théorie rapidement confirmée ou réfutée par les nombreuses expériences qui sont en voie d'exécution.

On trouvera certainement l'exposé qui va suivre très-incomplet sous beaucoup de rapports; je crois néanmoins, pour ne pas trop fatiguer le lecteur, devoir me contenter d'indiquer les principes fondamentaux de cette théorie, en laissant à d'autres le soin de les appliquer aux cas qui les intéressent spécialement. Qu'il me soit permis cependant de faire remarquer qu'étant occupé à rédiger le chapitre des substances aromatiques pour mon traité, j'ai dû étendre ma manière de voir à toutes les combinaisons appartenant à ce groupe.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 156.

Lorsqu'on essaye de se former une idée sur la constitution atomique des substances aromatiques, on doit tenir compte surtout des faits suivants :

1° Les substances aromatiques, même les plus simples, sont toujours relativement plus riches en carbone que les substances grasses analogues; 2° il existe dans le groupe aromatique des substances homologues, c'est-à-dire des corps qui diffèrent entre eux par $n\,CH^2$; 3° les corps les plus simples appartenant au groupe aromatique contiennent six atomes de carbone au moins. De plus, sous l'influence des réactifs énergiques, on dérive toujours, même des matières relativement compliquées, des substances qui ne renferment que six atomes de carbone (benzine, alcool phénique, acide picrique, acide oxyphénique, aniline, quinone, chloranile, etc.).

L'ensemble de ces faits doit évidemment conduire à admettre qu'il y a dans toutes les substances aromatiques un groupe commun, une espèce de noyau formé de six atomes de carbone. Dans l'intérieur de ce noyau le carbone se trouve, qu'on me permette l'expression, sous une forme plus condensée que dans les substances grasses. A ce noyau viennent s'ajouter ensuite d'autres atomes de carbone, et cela de la même manière, ou sous la même forme, qu'à l'égard des substances grasses.

On doit donc, avant tout, tâcher de se rendre compte de la constitution de ce noyau. L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire à ce sujet, est la suivante. Elle découle d'une manière si naturelle de la notion de la tétratomicité du carbone, qu'il ne sera pas nécessaire d'y insister longuement.

Lorsque plusieurs atomes de carbone se combinent entre eux, ils peuvent se réunir de manière qu'*une* des quatre affinités de chaque atome se sature toujours par *une* affinité de l'atome voisin. C'est ainsi que j'ai expliqué l'homologie, et en général la constitution des substances grasses.

Or, on peut admettre de même que plusieurs atomes de carbone se réunissent en se combinant par *deux* affinités contre *deux*. On peut admettre encore qu'ils se combinent alternativement par *une* et par *deux* affinités.

On pourrait exprimer ces deux modes de combinaisons par les périodes :

$$1/1;\ 1/1;\ 1/1;\ 1/1;\ \text{etc.}$$
$$1/1;\ 2/2;\ 1/1;\ 2/2;\ \text{etc. (1).}$$

(1) Je dirai en passant que si l'on admettait une espèce d'homologie d'après

Si le premier mode explique la composition des substances grasses, le second rend compte de la constitution des substances aromatiques, ou au moins du noyau qui leur est commun à toutes.

En effet, six atomes de carbone en se combinant d'après cette loi de symétrie donneront un groupe, lequel, considéré comme *une chaîne ouverte*, aura encore *huit* affinités non saturées (*Fig.* 1). Si l'on admet, au contraire, que les deux atomes qui terminent cette chaîne se combinent entre eux, on aura une *chaîne fermée* (1) possédant encore *six* affinités non saturées (2). (*Fig.* 2.)

C'est de cette chaîne fermée que dérivent les matières que l'on désigne ordinairement sous le nom de « substances aromatiques. » La chaîne ouverte peut être admise dans la quinone, la chloranile et les quelques combinaisons qui dérivent de ces corps.

J'admettrai donc dans toutes les substances aromatiques (proprement dites) un noyau commun, formé par la chaîne fermée : C^6A^6. (A représentant une affinité non saturée.)

Les six affinités de ce noyau peuvent être saturées par six atomes mono-atomiques; ou toujours, en partie au moins, par une affinité appartenant à des éléments bi, tri ou tétratomiques. Dans ce dernier cas, les éléments polyatomiques entraîneront nécessairement

cette loi de symétrie, on arriverait à une série comprenant des substances qui diffèrent entre elles par nC^2H^2. On aurait :

C^2H^2	Acétylène.
C^4H^4	Inconnu.
C^6H^6	Benzine.
C^8H^8	Styrol.

Je donne ces rapprochements sans y attacher trop d'importance.

(1) Je ferai remarquer à cette occasion que l'on peut considérer comme *chaînes fermées*, dans le groupe des substances grasses, les hydrocarbures de la série de l'éthylène. On s'explique ainsi que l'éthylène soit le premier terme de cette série et que l'hydrocarbure CH^2 (méthylène) n'existe pas. En effet, on ne comprend guère que deux affinités appartenant au même atome de carbone puissent se combiner entre elles.

(2) Pour plus de clarté je présente à la fin de cette note un tableau donnant des formules graphiques pour la plupart des substances mentionnées. L'idée que ces formules sont destinées à exprimer est assez connue maintenant; il ne sera donc pas nécessaire d'insister. Je conserve la forme que j'avais adoptée en 1859, en exprimant pour la première fois mes vues sur la constitution atomique des molécules. Cette forme est d'ailleurs presque identique avec celle dont M. Wurtz s'est servi dans ses belles leçons de philosophie chimique. Elle me paraît préférable aux modifications proposées par MM. Loschmidt et Crum-Brown.

Je dois faire remarquer seulement que, pour la chaîne fermée C^6A^6, j'ai préféré conserver la ligne horizontale, et que j'ai représenté par des flèches les affinités (terminantes) qui sont censées se saturer mutuellement. Les points des deux premières formules indiquent les affinités non saturées.

d'autres atomes, et produiront ainsi une ou plusieurs *chaînes latérales*, plus ou moins longues.

Examinons successivement ces différents cas.

I. *Éléments mono-atomiques.* — Les six affinités du noyau étant saturées par l'hydrogène, on aura la benzine. Dans celle-ci on peut remplacer l'hydrogène en partie ou en totalité par le chlore, le brome ou l'iode.

La théorie indique qu'il ne peut exister qu'une modification de la benzine monochlorée et pentachlorée, mais plusieurs modifications isomériques (probablementtrois) pour les benzines bi, tri et tétra-chlorées (*Fig.* 3, 4 et 5).

Dans ces produits de substitution le chlore se trouve en combinaison intime avec le carbone; il est pour ainsi dire entouré de carbone; ce qui explique la stabilité remarquable de ces substances. On sait, en effet, que si le chlore s'élimine facilement par voie de double échange lorsqu'il est en combinaison indirecte avec le carbone, il n'en est plus de même lorsqu'il est directement combiné à cet élément. Dans ce cas, l'élimination se fait encore assez facilement si c'est une affinité qui termine la chaîne des atomes de carbone par laquelle le chlore se trouve attiré, comme c'est le cas pour les chlorures des radicaux alcooliques; elle se fait beaucoup plus difficilement si l'affinité qui sature le chlore se trouve pour ainsi dire dans l'intérieur de la chaîne.

II. *Éléments biatomiques.* — L'oxygène, en saturant une ou plusieurs affinités du groupe C^6, se combine au carbone par une des deux affinités que possède l'atome. Il entraîne donc nécessairement d'autres atomes, dans le cas le plus simple, de l'hydrogène. Les produits, ainsi formés, peuvent être considérés comme contenant le groupe : OH à la place de l'hydrogène de la benzine. Ce sont, (*Fig.* 6, 7 et 8) :

$\mathrm{C^6H^5(OH)}$	$\mathrm{C^6H^4(OH)^2}$	$\mathrm{C^6H^3(OH)^3}$
Alcool phénique.	Acide oxyphénique.	Acide pyrogallique.

On pourrait, à la vérité, regarder ces corps comme appartenant au type de l'eau. On voit cependant qu'il doit exister entre eux et les alcools du groupe des substances grasses la même différence que celle qui a été mentionnée pour les corps chlorés correspondants. On ne peut donc pas s'étonner de ne pas retrouver dans ces prétendus « alcools aromatiques » toutes les propriétés qui caractérisent les alcools ordinaires.

Par l'influence des réactifs appropriés, on remplace le groupe OH par du chlore; de l'alcool phénique on dérive ainsi un soi-disant chlorure, identique au produit de substitution de la benzine.

Comme dans la benzine même, on peut, dans ces substances oxygénées, remplacer par du chlore l'hydrogène qui s'y trouve en combinaison directe avec le carbone. Les produits de substitution ainsi formés possèdent la même stabilité caractéristique que nous avons mentionnée pour les dérivés chlorés de la benzine.

III. *Éléments tri-atomiques.* — L'azote, étant tri-atomique, se combine par l'une de ses trois affinités au groupe C^6. Chaque atome d'azote doit donc entraîner deux atomes mono-atomiques. On aura, (*Fig.* 9, 10 et 11) :

$C^6H^5(AzH^2)$	$C^6H^4(AzH^2)^2$	$C^6H^3(AzH^2)^3$
Amido-benzine. (Aniline.)	Diamido-benzine.	Triamido-benzine.

On voit de suite que ces bases sont à l'éthylamine et à l'éthylène-diamine exactement ce que les produits de substitution de la benzine sont aux chlorures des radicaux alcooliques. Il serait donc plus conforme aux analogies de regarder ces bases comme des substances amidées (analogues aux produits de substitution chlorés ou nitrés), que de les envisager comme appartenant au type de l'ammoniaque; c'est, d'ailleurs, ce qui a été proposé il y a assez longtemps déjà par M. Griess. Je n'insisterai pas pour le moment sur les avantages que présente cette manière de voir; elle explique, comme je me propose de le montrer à une autre occasion, beaucoup de propriétés de l'aniline qu'on n'a pas pu observer jusqu'à présent pour l'éthylamine et ses congénères.

Quant aux *dérivés nitrés* de la benzine, on pourrait les envisager de deux manières. On peut admettre que le groupe AzO^2 se trouve combiné au carbone par une affinité appartenant à l'oxygène; on pourrait admettre encore que la combinaison se fait par l'une des trois affinités de l'azote. La première de ces manières de voir est plus conforme aux idées actuelles; la seconde offre cependant beaucoup d'avantages, et j'avoue que, pour le moment, elle me paraît préférable. Je n'entrerai pas ici dans des détails qui entraîneraient des développements trop longs sur la constitution des oxydes de l'azote; je dirai seulement que l'on conçoit l'existence d'un groupe uniéquivalent AzO^2 possédant une affinité de l'azote non saturée, en admettant que les deux atomes d'oxygène se combinent à l'azote chacun par l'une des deux affinités que possède l'atome, tandis que les autres affinités des deux atomes d'oxygène se combinent entre elles (1).

(1) Les figures 31 et 32 du tableau rendent peut-être mieux encore cette pensée. Dans la figure 32 on a indiqué par les traits (—) les affinités qui sont censées

IV. *Eléments tétratomiques.* — Les dérivés de la benzine, ou plutôt du noyau C^6, dans lesquels une ou plusieurs affinités se trouvent combinées au carbone, méritent un examen plus approfondi.

1° *Homologues de la benzine.*— Chaque atome de carbone qui s'ajoute au noyau C^6 entraîne 3 atomes d'hydrogène. On aura des corps que l'on pourrait regarder comme les dérivés méthylés de la benzine. Ce sont les homologues connus depuis longtemps; à savoir (fig. 12, 13 et 14) :

$C^6H^6 = C^6H^6$	Benzine		
$C^7H^8 = C^6H^5(CH^3)$	Méthyle-benzine	=	Toluol
$C^8H^{10} = C^6H^4(CH^3)^2$	Diméthyle-benzine	=	Xylol
$C^9H^{12} = C^6H^3(CH^3)^3$	Triméthyle-benzine	=	Cumol
$C^{10}H^{14} = C^6H^2(CH^3)^4$	Tétraméthyle-benzine	=	Cymol

Le travail remarquable de MM. Fittig et Tollens a bien démontré que c'est là la véritable constitution de ces hydrocarbures.

Pour trois de ces substances (xylol, cumol, cymol), on conçoit au point de vue théorique l'existence de plusieurs modifications isomériques, exactement comme c'est le cas pour les dérivés chlorés de la benzine. L'isomérie aura pour cause la différence dans la position relative des chaînes latérales (méthyle).

Une seconde catégorie de modifications isomériques se trouve indiquée aussi par la théorie. La chaîne latérale peut s'allonger; au premier atome de carbone, qui la constitue, peut s'ajouter un second, ou même plusieurs. Je citerai comme exemple l'éthyle-benzine, préparée par MM. Fittig et Tollens, qui est isomérique avec la diméthyle-benzine (xylol).

$C^8H^{10} = C^6H^5(C^2H^5)$	Ethyle-benzine (fig. 15)
$C^8H^{10} = C^6H^4(CH^3)^2$	Diméthyle-benzine (xylol)

On voit facilement que la diméthyle-benzine est à l'éthylbenzine à peu près ce que la diméthylamine est à l'éthylamine, et on ne peut donc pas s'étonner de voir que ces substances diffèrent même par leurs propriétés physiques (points d'ébullition, etc.) (1).

être en combinaison. Les points indiquent, comme toujours, les affinités encore disponibles.

(1) Qu'il me soit permis de faire ici une observation sur l'isomérie des alcools et sur la constitution probable des différentes espèces de pseudo-alcools qui ont attiré l'attention dans ces derniers temps.

Pour les alcools normaux on ne peut guère parler de l'existence d'un radical alcoolique dans l'autre. L'alcool propylique, par exemple, n'est ni l'alcool méthylo-éthylique, ni l'alcool éthylo-méthylique, ni l'alcool diméthylo-méthylique. On a autant de droit de le regarder comme l'un que de l'envisager comme l'autre; c'est l'alcool à trois atomes de carbone, l'alcool tritylique.

On conçoit cependant au point de vue de la théorie de l'atomicité l'existence

2° *Dérivés chlorés.* — En considérant d'un point de vue général les métamorphoses des substances aromatiques, on arrive à la conclusion que pour les corps qui contiennent un ou plusieurs atomes de carbone qui se sont ajoutés au noyau principal, la plupart des métamorphoses se font de préférence dans cette chaîne latérale. Les substitutions, cependant, ont lieu souvent dans la chaîne principale, et les substitutions par le groupe AzO^2 paraissent même de préférence se faire dans ce noyau.

Je me contenterai de quelques observations sur les dérivés chlorés, et je choisirai comme exemple les dérivés chlorés du toluol.

Pour le toluol monochloré on conçoit tout de suite l'existence de deux isomères. Que l'on suppose, d'un côté, 1 atome de chlore combiné au carbone du noyau C^6; que l'on admette, d'un autre côté, un corps isomère contenant le chlore en combinaison avec le carbone de la chaîne latérale (méthyle) : on aura, dans le premier cas, une substance douée de la stabilité qui caractérise les produits de substitution de la benzine; dans le second, au contraire, un corps qui échangera le chlore avec la même facilité que le font les dérivés chlorés des hydrocarbures du groupe des substances grasses.

On comprend dès lors l'existence d'un toluol monochloré stable comme la benzine monochloré, et d'une substance isomérique donnant des doubles échanges comme le chlorure de méthyle.

$$C^6H^4Cl(CH^3) \qquad C^6H^5(CH^2Cl)$$

Cette dernière modification doit évidemment se former par une métamorphose appropriée de l'alcool benzilique; elle peut encore prendre naissance dans l'action directe du chlore sur le toluol. La première modification (stable) peut également s'obtenir quand le chlore réagit sur le toluol; elle doit pouvoir se préparer encore par l'action du chlorure de phosphore sur l'alcool cresylique.

d'une catégorie d'alcools dont la constitution devra être exprimée par les noms que je viens de citer. C'est cette catégorie d'alcools dont la sagacité de M. Kolbe a prévu l'existence. La différence entre ces alcools et l'alcool propylique normal est assez clairement rendue par les figures 27 et 28.

Il ne faut cependant pas confondre avec ce genre d'alcools isomériques les pseudo-alcools qui résultent de la réduction des acétones et qui se rattachent évidemment aux acétones mêmes (*fig.* 29 et 30).

Il ne faut pas confondre non plus les pseudo-alcools additionnels que M. Wurtz a dérivés des hydrocarbures; c'est une isomérie d'un ordre tout à fait différent. Je les envisage, avec M. Wurtz, comme formés par l'addition de deux systèmes atomiques, lesquels, tout en se réunissant pour former un système plus compliqué, ont conservé leur individualité, de sorte que les atomes dans la molécule complexe ne se trouvent pas dans leur état d'équilibre véritable, comme c'est le cas pour les alcools normaux.

L'une de ces modifications, celle qui contient le chlore dans la chaîne latérale, se comportera comme un chlorure de méthyle phénylé, et on sait, en effet, qu'en réagissant sur l'ammoniaque elle engendre trois bases, dont la première est isomérique avec la toluidine. L'isomérie de ces bases s'explique aisément : dans la toluidine l'azote se trouve en combinaison avec le carbone du noyau; dans la benzylamine, au contraire, il est combiné au carbone de la chaîne latérale.

Ajoutons que la théorie indique, à côté de ces deux isomères, un nombre assez considérable d'autres modifications également isomériques. Disons, de plus, que pour ces substances, comme pour beaucoup de cas analogues, il peut y avoir, pendant les expériences auxquelles on les soumet, transposition des atomes dans la molécule, de sorte qu'un corps donné se comporte dans de certaines réactions comme le ferait son isomère.

3° *Homologues de l'alcool phénique.* — Il ne sera guère nécessaire d'insister sur ces homologies; elles sont du même ordre que l'homologie des hydrocarbures C^nH^{2n-6}. Ainsi, l'alcool cresylique est à l'alcool phénique ce que le toluol est à la benzine. On peut le regarder comme l'alcool méthyle-phénique.

La créosote, le gaïacol, etc., ont probablement une constitution analogue. L'isomérie de l'alcool cresylique et de l'alcool benzylique se comprend aisément, comme on le verra par la suite.

4° *Groupe benzoïque.* — L'homologie du toluol et de la benzine s'explique par l'hypothèse que le carbone qui s'ajoute au noyau C^6 se trouve saturé par trois atomes d'hydrogène. Or, on peut admettre de même que les affinités de la chaîne latérale se trouvent saturées :

(*a*) Par les atomes O et H (ou O et Cl);

(*b*) Par deux atomes d'hydrogène et par une affinité appartenant à un atome d'oxygène, lequel entraînera alors nécessairement encore de l'hydrogène;

(*c*) Par un atome d'oxygène et par une affinité d'un second atome du même élément, qui devra entraîner encore un atome d'hydrogène ou, en général, un atome d'un élément monoatomique.

On aura ainsi :

(*a*) C^6H^5,COH — Hydrure de benzoyle (*fig.* 20);
$C^6H^5,COCl$ — Chlorure de benzoyle.
(*b*) C^6H^5,CH^2OH — Alcool benzylique (*fig.* 18).
(*c*) $C^6H^5,COOH$ — Acide benzoïque (*fig.* 19).

On voit maintenant en quoi consiste l'isomérie entre l'alcool cres-

sylique et l'alcool benzylique. Dans le premier, le groupe OH se trouve dans la chaîne principale, et il y a donc deux chaînes latérales : OH et CH^3; dans le second, il n'y a qu'une seule chaîne latérale, et le groupe OH se trouve dans celle-ci.

Ajoutons que, d'après la théorie, il ne peut pas exister un acide homologue de l'acide benzoïque, ou un alcool réellement homologue de l'alcool benzylique contenant moins de 7 atomes de carbone dans la molécule.

5° *Acides oxybenzoïques*, etc. — A l'acide benzoïque se rattache un certain nombre d'acides qui n'en diffèrent que par un, deux ou trois atomes d'oxygène qu'ils contiennent en plus. On s'explique leur constitution en admettant qu'il y ait un, deux ou trois atomes d'hydrogène du noyau remplacé par le groupe OH. Ces acides sont donc à l'acide benzoïque ce que l'alcool phénique, l'acide oxyphénique et l'acide pyrogallique sont à la benzine.

(*Fig.* 19)	Ac. benzoïque	C^6H^5,CO^2H;	C^6H^5,H	Benzine.
(*Fig.* 21)	Ac. oxybenzoïque	$C^6H^4,(OH),CO^2H$;	C^6H^5OH	Alc. phénique.
(*Fig.* 22)	Ac. protocatéchique	$C^6H^3,(OH)^2,CO^2H$;	$C^6H^4(OH)^2$	Ac. oxyphénique.
(*Fig.* 23)	Ac. gallique	$C^6H^2,(OH)^3,CO^2H$;	$C^6H^3(OH)^3$	Ac. pyrogallique.

La décomposition des acides de la première série en corps de la seconde s'explique facilement; la chaîne latérale CO^2H se détache avec élimination d'acide carbonique; elle se trouve donc remplacée par de l'hydrogène.

Quant aux isomères de l'acide oxybenzoïque (ac. para-oxybenzoïque, ac. salicylique), on conçoit leur existence. C'est la différence de la position qu'occupe le groupe OH par rapport au groupe CO^2H, qui en est la cause. L'isomérie de l'acide paraoxybenzoïque et de l'acide oxybenzoïque est d'ailleurs analogue à celle qui existe entre l'acide nitrodracylique et l'acide nitrobenzoïque ordinaire, etc.

6° *Homologues de l'acide benzoïque.* — Si je parle des homologues de l'acide benzoïque, c'est seulement pour mentionner l'isomérie assez curieuse qui existe entre l'acide toluique et l'acide alphatoluique. Le premier est au toluol ce que l'acide benzoïque est à la benzine; il contient deux chaînes latérales : CO^2H et CH^3. Dans le second, le radical CH^3 est entré dans la chaîne latérale, qui s'est allongée pour devenir CH^2,CO,OH. On pourrait dire que l'acide toluique est de l'acide méthyle-phényle-formique; l'acide alphatoluique, au contraire, de l'acide phényle-acétique.

C^6H^4,CH^3,CO^2H	C^6H^5,CH^2,CO^2H
Acide toluique (*fig.* 24).	Acide alphatoluique (*fig.* 25).

L'acide alphatoluique est l'homologue de l'acide benzoïque, dans le même sens que l'acide acétique est l'homologue de l'acide formique. L'homologie entre l'acide toluique et l'acide benzoïque est d'un ordre tout différent; ces corps sont homologues comme le toluol et la benzine.

7° *Acides phtalique et téréphtalique.* — Lorsque la chaîne latérale de l'acide benzoïque ($\text{-G-O}^2\text{H}$) se trouve deux fois en combinaison avec le noyau -G-^6, on a la formule des acides phtalique et téréphtalique.

$$\text{-G-}^6\text{H}^4\left\{\begin{matrix}\text{-G-O-}^2\text{H} \\ \text{-G-O-}^2\text{H}\end{matrix}\right. = \text{Acide téréphtalique } (\textit{fig. } 26).$$

L'isomérie des deux acides s'explique peut-être par l'hypothèse que les deux chaînes latérales se trouvent dans des positions relatives différentes.

La théorie indique qu'il ne peut pas y avoir un acide homologue de l'acide téréphtalique contenant moins de huit atomes de carbone.

8° *Produits d'oxydation.*—J'ai fait remarquer plus haut que les métamorphoses des substances aromatiques se font souvent de préférence dans la chaîne latérale ou dans les chaînes latérales, quand il y en a plusieurs. Quelques phénomènes d'oxydation, que je vais mentionner en terminant, sont surtout curieux sous ce rapport.

La méthyle-benzine (toluol) et de même l'éthyle-benzine de M. Fittig, qui toutes deux ne contiennent qu'une chaîne latérale, donnent, par l'oxydation, de l'acide benzoïque, qui également ne contient qu'une chaîne latérale. La diméthyle-benzine (xylol), dans laquelle la chaîne latérale, méthyle, se trouve deux fois, donne naissance à de l'acide téréphtalique qui, lui aussi, contient deux fois la chaîne latérale $\text{-G-O-}^2\text{H}$. Peut-être pourrait-on obtenir, en oxydant la triméthyle-benzine (cumol), un acide tribasique, $\text{-G-}^9\text{H}^6\text{-O-}^6$, contenant trois fois la chaîne latérale $\text{-G-O-}^2\text{H}$.

On a constaté encore que l'acide alphatoluique, dans lequel nous avons admis une chaîne latérale seulement, s'oxyde facilement en donnant de l'acide benzoïque. Son isomère, l'acide toluique, donnera probablement, comme l'a déjà fait remarquer M. Fittig, de l'acide téréphtalique.

Je m'arrête ici, pour ne pas pousser trop loin ces spéculations. Les exemples que je viens de citer suffiront, j'espère, pour faire comprendre l'idée fondamentale; ils permettront d'appliquer facilement les mêmes principes aux autres substances aromatiques. Peut-être trouvera-t-on avec moi que ces idées expliquent les métamorphoses des corps en question, et les nombreux cas d'isomérie que l'on a déjà observés pour les substances aromatiques; peut-être l'application de

ces principes permettra-t-elle de prévoir de nouvelles métamorphoses et de nouveaux cas d'isomérie.

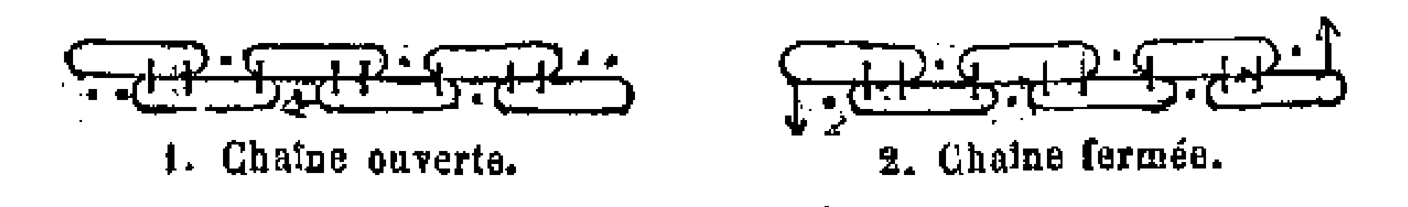
Qu'il me soit permis, en terminant, de faire une observation sur les formules rationnelles par lesquelles on pourrait représenter la composition des substances aromatiques et sur la nomenclature qu'il conviendrait de leur appliquer.

Il est vrai que les substances aromatiques présentent sous plusieurs rapports une grande analogie avec les substances grasses, mais on ne peut pas manquer d'être frappé du fait que sous beaucoup d'autres rapports elles en diffèrent notablement. Jusqu'à présent, les chimistes ont insisté surtout sur ces analogies; ce sont elles qu'on s'est efforcé d'exprimer par les noms et par les formules rationnelles. La théorie que je viens d'exposer insiste plutôt sur les différences, sans toutefois négliger les analogies qu'elle fait découler, au contraire, là où elles existent réellement, du principe même.

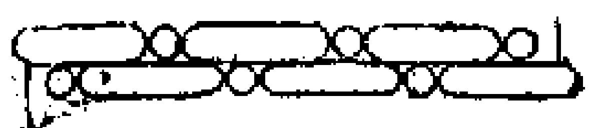
Peut-être serait-il bon d'appliquer les mêmes principes à la notation des formules, et, quand on a de nouveaux noms à créer, aux principes de la nomenclature.

Dans les formules on pourrait écrire, comme substitution, toutes les métamorphoses qui se font dans la chaîne principale (noyau); on pourrait se servir du principe de la notation typique pour les métamorphoses qui se font dans la chaîne latérale, lorsque celle-ci contient du carbone. C'est ce que l'on a tenté dans ce Mémoire pour plusieurs formules, en supprimant toutefois des formules typiques la forme triangulaire que la plupart des chimistes ont acceptée, en suivant l'exemple de Gerhardt, et que l'on ferait bien, selon moi, d'abandonner complétement à cause des nombreux inconvénients qu'elle entraîne.

Je ne dirai rien sur les principes que l'on pourrait suivre en formant des noms. Il est toujours aisé de trouver des noms qui expriment une idée donnée, mais tant qu'on n'est pas d'accord sur les idées, il serait prématuré d'insister sur les noms.

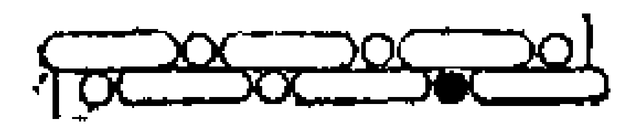


1. Chaîne ouverte. 2. Chaîne fermée.





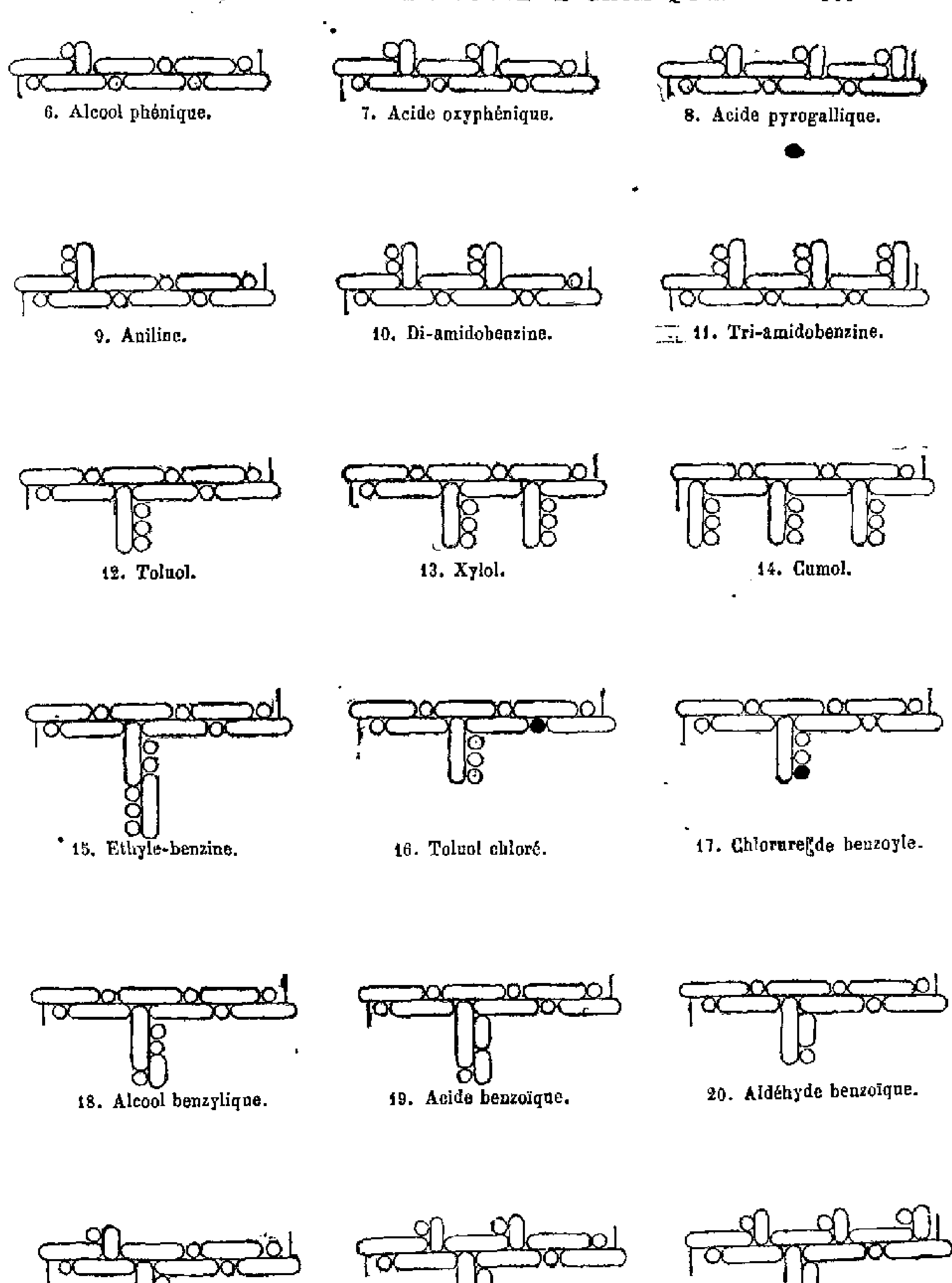
3. Benzine.



4. Benzine chlorée.



5. Benzine bi-chlorée.



6. Alcool phénique.

7. Acide oxyphénique.

8. Acide pyrogallique.

9. Aniline.

10. Di-amidobenzine.

11. Tri-amidobenzine.

12. Toluol.

13. Xylol.

14. Cumol.

15. Ethyle-benzine.

16. Toluol chloré.

17. Chlorure de benzoyle.

18. Alcool benzylique.

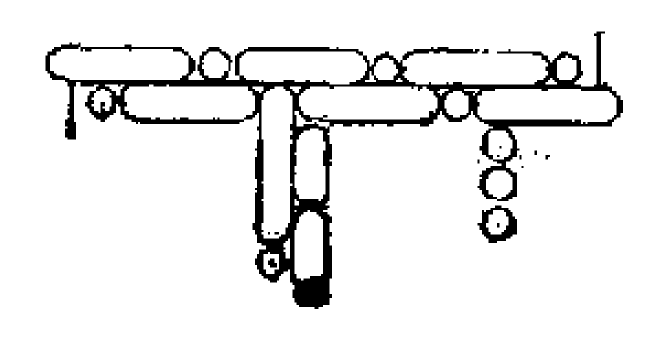
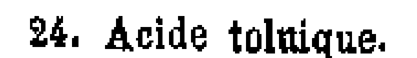
19. Acide benzoïque.

20. Aldéhyde benzoïque.

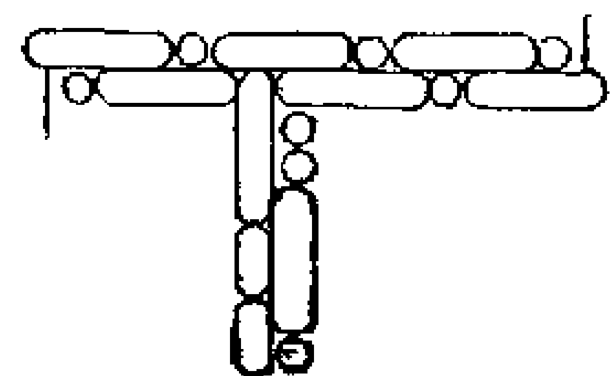
21. Acide oxybenzoïque.

22. Acide protocatéchique.

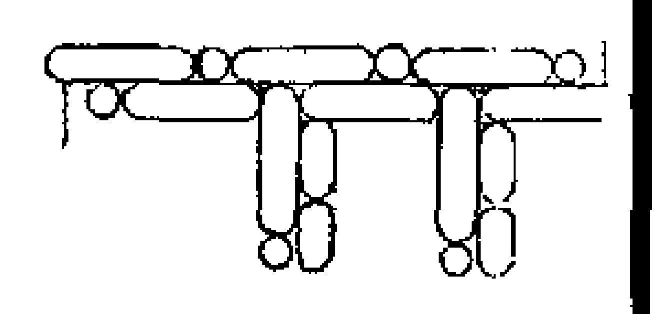
23. Acide gallique.

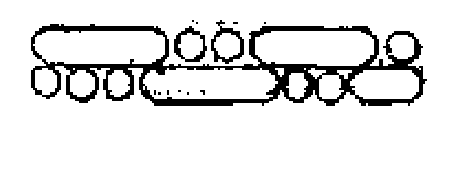
24. Acide toluique.



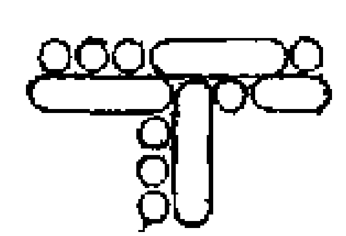
25. Acide alpha-toluique.



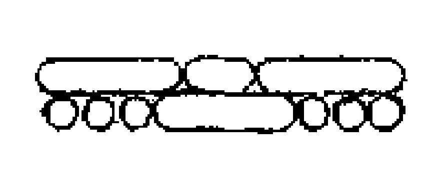
26. Acide téréphtalique.



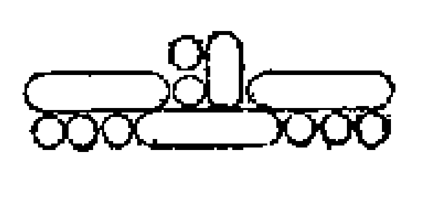
27. Alcool propylique.



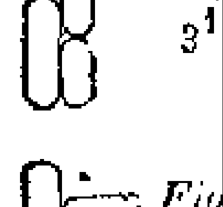
28. Alcool méthyle-éthylique.



29. Acétone.



30. Alcool acétonique.



Analyses d'un bronze, d'une pierre ferrugineuse paraissant avoir été taillée et d'un minerai de fer trouvés dans les cavernes à ossements du Périgord, par **M. TERREIL.**

Les analyses qui suivent ont été faites sur un bronze, une pierre ferrugineuse qui paraît avoir été taillée, et un minerai de fer trouvés par MM. Lartet et Christy, dans les cavernes à ossements du Périgord.

L'échantillon de bronze soumis à l'analyse a été trouvé dans la grotte de Laugerie (Dordogne); il se présente sous une forme tout-à-fait irrégulière, et ressemble à ces fragments métalliques qui s'échappent des creusets ou des moules au moment des coulées; il est recouvert d'une patine d'un demi-millimètre d'épaisseur environ, qui se sépare facilement par le choc.

Cette patine, comme on le verra plus loin, possède une composition assez complexe.

Le bronze séparé de la patine a une densité égale à 8,159 à + 24°; il a fourni à l'analyse la composition suivante :

Cuivre	85,98
Etain	12,64
Plomb	1,09
Zinc	0,51
Fer	traces
	100,22

Cet alliage est d'un gris jaunâtre, il ressemble beaucoup à l'ancien métal des cloches.